ISSN 1693-4393

Kajian Peforma Katalis Ni-Mo-S/γ-Al_2O_3Proses Hidrotreating Minyak BijiKapok (*Ceiba pentandra*) untuk Sintesa Biosolar

Tedi Hudaya[1]*, Catherine[1], Ferynna[1],Tatang Hernas Soerawidjaja[2]

[1]Program Studi Teknik Kimia, Universitas Katolik Parahyangan, Jl. Ciumbuleuit 94, Bandung
[2]Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10, Bandung

**E-mail* : t.hudaya@unpar.ac.id

Abstract

Kapok (Ceiba petandra) seed oil is one of many potential non-edible oil resources in Indonesia suitable as raw material for synthesizing biohydrocarbons such as green diesel. This oil consists of both saturated and unsaturated fatty acids and also contains cylcopropenoid group as malvalic and sterculic fatty acids. With proper treatment or process known as hydtrotreating (hydrogenation and simultaneous hydrodeoxygenation/decarboxylation or HDO/DCO) it can be transformed into long chain hydrocarbons equivalent to petroleum diesel with propane as the by-product. This preliminary study began with the catalyst preparation using incipient-wetness impregnation method followed by calcination and sufidation. The catalyst used in the hydrotreating process was sulfided NiMo/γ-Al_2O_3 with promoter (K_2CO_3) ratio variation in the catalyst composition. The HDO/DCO main reactions were conducted in a pressurized slurry batch reactor at 60 bar with two levels of temperatur (300 ^oC dan 360 ^oC) and reaction times of 3 dan 6 hours to evaluate the catalyst performance. Several product analysis were carried out namely FTIR, Besson and Durbetaki tests, density, Iodine number, and saponification value. The EDS analysis to catalyst samples after reaction was also conducted to measure Carbon deposition onto the catalyst surface. Experiment results using catalyst with 2.32% promoter content showed promising results in term of highest conversion and lowest cyclopropenoid content as well as Iodine number of the biohydrocarbon product, at reaction conditions of 360^oC for 6 hours. The elimination of reactive cyclopropenoid content was confirmed by FTIR analysis and Besson test. Moreover, EDS anaysis showed that this catalyst also possessed the lower C deposit which may contribute to the better performace in the hydrotreating process.

Keywords: *kapok seed oil, hydrotreating, NiMo/γ-Al_2O_3, K promoter, biohydrocarbon*

Pendahuluan

Dalam beberapa dekade terakhir, konsumsi energi melalui penggunaan bahan bakar fosil terus meningkat terutama di sektor transportasi sehingga perlu dilakukan pengembangan untuk substitusi bahan bakar minyak atau fosil pada sektor ini. Bahan bakar minyak berasal dari minyak bumi (*crude oil*) yang tidak dapat terbaharui, sedangkan konsumsi bahan bakar setiap tahunnya semakin meningkat sehingga cadangan minyak di lapisan kulit bumi semakin berkurang. Sebagai dampaknya, harga bahan bakar fosil cenderung mengalami kenaikan.

Hidrokarbon, terutama bahan bakar minyak, merupakan kebutuhan vital dalam industri transportasi, yang sebagian besar masih bersumber dari bahan bakar fosil. Tetapi, penggunaan bahan bakar fosil secara terus-menerus menyebabkan permasalahan pemanasan global dengan meningkatnya konsentrasi CO_2 di dalam udara (Jacobson *et al*, 2013)

Untuk menangani permasalahan ini, perlu dilakukan konversi biomassa untuk memperoleh hidrokarbon terbarukan sebagai alternatif. Minyak nabati merupakan sumber alternatif yang menjanjikan dalam produksi bahan bakar nabati, yaitu biohidrokarbon. Salah satu jenis minyak nabati yang dapat dimanfaatkan untuk sintesis biohidrokarbon adalah minyak biji kapok (*Ceiba pentandra*). Kapok merupakan tanaman tropik yang mudah diperoleh dan dibudidayakan di Indonesia. Selain itu, minyak biji kapok bukan merupakan minyak non pangan (*non-edible oil*) sehingga tidak menimbulkan persaingan dengan kebutuhan pangan masyarakat.

Rantai asam lemak mirip dengan rantai hidrokarbon n-parafin, sehingga dengan melakukan proses modifikasi untuk menghilangkan ikatan rangkap dan gugus karboksil pada asam lemak, dapat diperoleh senyawa n-parafin untuk sintesis bahan bakar hayati (Cooper & Bray, 1963). Metode yang dapat dilakukan untuk sintesis biohidrokarbon yang baik adalah proses *hydrotreating*, yaitu proses deoksigenasi dengan perlakuan hidrogen yang melibatkan reaksi utama, yaitu hidrodeoksigenasi dan reaksi samping berupa dekarboksilasi (Mohammad *et al*, 2012).

ISSN 1693-4393

Jika minyak nabati mengandung asam-asam lemak tak jenuh, maka sebelum reaksi hidrodeoksigenasi terjadi, akan berlangsung penjenuhan gugus-gugus rangkap. Selain menghasilkan hidrokarbon n-alkana rantai panjang yang bebas oksigen dengan nilai energi yang tinggi, proses hidrodeoksigenasi pada minyak biji kapok juga berpotensi menghasilkan hidrokarbon bercabang karena adanya gugus siklopropenoid pada kandungan asam lemaknya, yaitu asam sterkulat dan malvalat (Hudaya *et al*, 2012), sehingga bahan bakar yang dihasilkan akan memiliki titik kabut yang lebih rendah.

Pengolahan minyak biji kapok melalui proses hydrotreating ini melibatkan katalis untuk mempercepat laju reaksi dan meningkatkan selektivitas. Katalis yang sering digunakan dalam proses hidrodeoksigenasi baik dalam riset dan industri adalah katalis NiMo/γ-Al_2O_3 tersulfidasi.

Fokus dari penelitian ini adalah adalah melalukan kajian awal *hydrotreating* minyak biji kapok menggunakan katalis NiMo/γ-Al_2O_3 tersulfidasi dari percobaan dengan variasi komposisi promotor K_2CO_3 pada variasi temperatur, waktu operasi, dan perlakuan hidrogenasi awal untuk mengetahui performa katalis dalam menghasilkan hidrokarbon terbaharukan.

Metode Penelitian

Preparasi Katalis

Bahan utama yang digunakan daalam pembuatan katalis NiMo/γ-Al_2O_3 adalah *ammonium heptamolybdate tetrahydrate*dan nikel nitrat heksahidrat. Penyangga katalis yang digunakan adalah γ-Al_2O_3. Promotor yang digunakan dalam penelitian ini adalah H_3PO_4 dan K_2CO_3. Katalis disintesa menggunakan metode *dry impregnation* sehingga dibuatlah larutan prekursor dari bahan utama dan promotor dengan *aquademin* sebagai pelarut. Sementara penyangga katalisdikeringkan dalam oven pada temperature 120 ^oC selama 2 jam kemudian dilakukan *dry impregnation* dengan larutan prekursor selama 1 jam. Hasil *dry impregnation* dikeringkan dalam oven selama 16 jam pada temperature 120 ^oC kemudian dilanjutkan dengan kalsinasi pada temperature 550 ^oC selama 5 jam.Katalis dibuat dengan variasi komposisi promotor K_2CO_3 sebesar 1,17%-w, 2,32%-w, 3,53%-w, dan 4,64%-w.Jika digunakan promotor K_2CO_3 dengan kandungan 3,53%-w dan 4,64%-w menyebabkan terbentuknya larutan prekursor yang lewat jenuh. Jika mengalami larutan prekursor lewat jenuh, maka akan terbentuk katalis dengan dua fasa padat akibat mengendapnya molybdenum ketika larutan prekursor mengalami lewat jenuh.

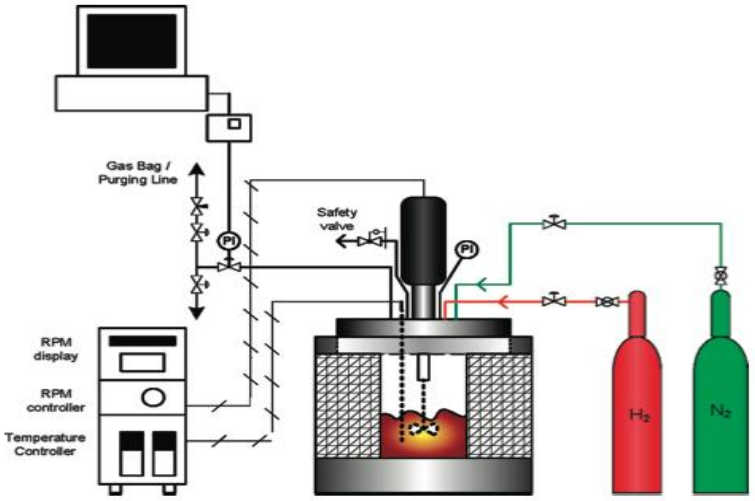
Sulfidasi Katalis

Katalis yang telah disintesis perlu disulfidasi sebelum dilakukan proses *hydrotreating*. Proses sulfidasi dilakukan dalam reaktor sulfidasi. Katalis NiMo/γ-Al_2O_3 dimasukkan ke dalam reaktor kemudian dialirkan gas H_2 pada kecepatan 45 ml/menit.Temperatur operasi sulfidasi katalis adalah 425^oC. Ketika temperatur operasi telah tercapai, disuntikan CS_2 untuk bereaksi dengan gas H_2 membentuk gas H_2S dan CH_4. Selama proses sulfidasi berlangsung, sulfur akan berikatan denga pusat aktif logam katalis. Proses sulfidasi selesai ketika CS_2 telah habis bereaksi dengan gas H_2 selama 45 sampai 60 menit. Setelah proses sulfidasi selesai, katalis NiMo/γ-Al_2O_3 tersulfidasi dikeluarkan dari reaktor dan dimasukkan ke dalam minyak biji kapok agar tidak teroksidasi oleh udara.

Proses *Hydrotreating* Minyak Biji Kapok

Minyak biji kapok sebanyak 33 gram dan 1 gram katalis NiMo/γ-Al_2O_3 tersulfidasi dimasukan ke dalam reaktor *slurry* dengan secara *batch*. Dilakukan *purging* udara dengan gas N_2 yang bersifat inert agar tidak ada oksigen yang tersisa dalam reakor. Oksigen perlu disingkirkan karena jika bereaksi dengan hidrogen pada suhu tinggi dapat bersifat eksplosif. Kemudian dilakukan *leak test* dengan gas N_2 tekanan 8 bar selama 24 jam untuk menghindari kebocoran gas H_2 panas keluar reaktor yang sangat berbahaya.Jika setelah *leak test* reaktor tidak mengalami kebocoran, maka prosedur dilanjutkan dengan melakukan *purging* gas N_2 denga gas H_2 agar reaktor dipenuhi dengan gas H_2. Kemudian dilakukan *leak test* dengan gas H_2 tekanan 60 bar selama 1 sampai 2 jam sebelum dilakukan proses utama. Setelah dipastikan tidak ada kebocoran pada reaktor, tekanan gas H_2 diturunkan sampai 30 bar.Reaktor kemudian dipanaskan sampai mencapai temperatur operasi pada variasi 300 dan 360 ^oC. Ketika temperatur operasi tercapai, dilakukan pengadukan dengan menyalakan *magnetic stirrer*. Reaksi dilangsungkan pada variasi waktu operasi selama 3 dan 6 jam. Setelah proses *hydrotreating* selesai, pengadukan dihentikan kemudian temperatur dan tekanan diturunkan sampai kondisi temperatur dan tekanan ruang.Produk yang diperoleh tercampur dengan katalis membentuk *slurry* sehingga harus dipisahkan dengan metode sentrifugasi pada kecepatan 6000 rpm selama 20 menit. Produk hidrokarbon yang diperoleh disimpan dalam wadah tertutup rapat sedangkan sisa katalis dicuci menggunakan pelarut heksana dan air kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 120^oC selama 6 jam kemudian disimpan dalam wadah tertutup.Untuk variasi perlakuan hidrogenasi awal, dilakukan proses hidrogenasi pada temperatur 250 ^oC dan tekanan 50 bar selama 2 jam. Kemudian dilanjutkan dengan proses *hydrotreating* seperti yang telah dibahas sebelumnya.Skema peralatan yang digunakan dalam penelitian ini merujuk dari penelitian Wildschut dkk (2009) yaitu reaktor hidrodeoksigenasi bio-oil.

ISSN 1693-4393



Gambar 1. Skema Rangkaian Alat Hidrodeoksigenasi (Wildschutet.al., 2009)

Hasil dan Pembahasan

Karakteristik Minyak Biji Kapok

Sebelum dilakukan analisa pada produk *hydrotreating*, minyak biji kapok juga dianalisa terlebih dahulu untuk mengetahui karakteristik dan data fisik dari minyak biji kapok yang digunakan sebagai umpan dalam percobaan sehingga dapat dibandingkan dengan produk yang diperoleh. Karakterisitik minyak biji kapok disajikan pada Tabel 1. Minyak umpan dibandingkan dengan produk untuk mengetahui pengaruh reaksi-reaksi dalam proses *hydrotreating*.

Tabel 1 Karakteristik Minyak Biji Kapok

Karakteristik	**Spesifikasi**
Warna	Kuning Terang
Bilangan Iodium	98,8 g-I_2/100 g minyak
Bilangan Sabun	218,9 g-KOH/100 g minyak
Densitas	914,8 g/cm^3
Uji Besson	Positif
Gugus Siklopropenoid	0,492 mmol gugus sikloropenoid/g minyak
	13,8 % - setara asam malvalat atau 14,5 % - setara asam sterkulat

Produk Hasil *Hydrotreating*

Kondisi operasi dalam proses *hydrotreating* disajikan pada Tabel 2. Dari proses hydrotreating yang telah dilakukan, diperoleh produk dalam fasa cair. Produk tersebut dianalisa dan hasil analisa yang diperoleh disajikan dalam Tabel 3.

Tabel 2 Keterangan Kondisi Proses

RUN	**P (bar)**	**T (ºC)**	**Waktu**	**Komposisi Promotor K_2CO_3**	**Hidrogenasi Awal**
1	60	360	3	1,17%	tidak
2	60	360	6	1,17%	tidak
3	60	300	3	2,32%	tidak
4	60	300	6	2,32%	tidak
5	60	300	6	1,17%	tidak
6	60	360	6	2,32%	ya
7	60	360	6	1,17%	ya

ISSN 1693-4393

Tabel 3 Hasil Analisa Produk *Hydrotreating*

Variabel	RUN						
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
T (°C)	360	360	300	300	300	360	360
P (bar)	60	60	60	60	60	60	60
Waktu Operasi	3	6	3	6	6	6	6
Promotor K_2CO_3 (%-w)	1,17 %	1,17 %	2.32 %	2.32 %	1,17 %	2.32 %	1,17 %
Warna	hitam	hitam	cokelat gelap	kuning bening	kuning bening	kuning bening	kuning bening
Densitas (g/L)	852,86	825,42	872,68	818,43	825,55	784,94	786,27
% Asam Malvalat	3,50	1,52	2,18	1,32	1,45	0,92	1,19
% Asam Sterkulat	3,68	1,59	2,29	1,39	1,53	0,97	1,25
Bilangan Iodium (g-I_2/100 g minyak)	62,57	53,80	64,56	30,69	35,87	23,51	27,90
Bilangan Sabun (g-KOH/100 g minyak)	39,28	28,06	42,08	33,67	36,47	5,61	16,83
Konversi (%)	82,05	87,18	80,77	84,62	83,33	97,43	92,31
Uji Besson	-	-	negatif	negatif	negatif	negatif	negatif

Perubahan Warna dan Uji Besson

Produk run 1 dan 2 berwarna sangat gelap, sehingga uji Besson tidak dapat dilakukan pada produk ini karena hasil positif pada uji Besson ditunjukkan dengan timbulnya warna cokelat gelap pada sampel, sedangkan produk sudah berwarna sangat gelap sebelum diuji. Hasil uji Besson masih dapat terlihat pada sampel run 3 dan memberikan hasil yang negatif. Hal ini menunjukkan proses katalisis pada run 3 mampu meniadakan gugus siklopropenoid jika diuji secara kualitatif.

Pada run 4 dan 5 diperoleh produk kuning bening, akan tetapi produk yang sebelumnya cair secara perlahan mengalami oligomerisasi menjadi *gel* dan katalis sisa hasil reaksi diselimuti oleh produk oligomer.Dari hasil uji Besson, run 4 dan 5 memberikan hasil yang negatif. Hal ini menunjukan bahwa produk run 4 dan 5 tidak mengandung gugus siklopropenoid atau kandungan gugus siklopropenoid dalam sampel terlalu sedikit sehingga tidak terdeteksi secara kualitatif. Meskipun terpolimerisasi, proses katalisis dalam run 4 dan 5 mampu meniadakan gugus siklopreno id dalam minyak biji kapok.

Pada run 6 dan 7 diperoleh produk kuning bening dan tidak terpolimerisasi serta menghasilkan konversi paling tinggi. Tujuan dari perlakuan hidrogenasi ini adalah untuk menjenuhkan ikatan rangkap dalam minyak agar dapat mencegah reaksi oligomerisasi selama reaksi berlangsung.Dari hasil uji Besson, run 6 dan 7 memberikan hasil yang negatif terhadap gugus siklopropenoid secara kualitatif.

Uji Densitas Produk *Hydrotreating*

Kandungan fraksi ringan dan berat dalam produk akan mempengaruhi sifat fisik dari produk *hydrotreating*, salah satunya adalah densitas. Dari berbagai variasi yang dilakukan terjadi perubahan densitas pada produk hasil *hydrotreating*. Densitas merupakan salah satu sifat fisik yang dianalisa untuk mengetahui karakteristik produk dan varaibel proses yang berpengaruh sebagai parameter pembanding.

Waktu dan temperatur operasi cukup mempengaruhi densitas pada produk yang diperoleh, seperti yang ditunjukkan oleh hasil pengukuran densitas produk yang disajikan dalam Tabel 3. Semakin lama reaksi terjadi, maka akan semakin banyak reaktan yang dapat bereaksi menjadi produk yang ditandai dengan penurunan densitas minyak. Reaksi *hydrotreating* memutuskan ikatan oksigen-karbon pada asam lemak sehingga menghasilkan produk berupa n-alkana atau senyawa parafin. Hasil percobaan run 4 – 7 menunjukkan konversi reaksi *hydrotreating* lebih tinggi pada kondisi temperatur 360 °C yang ditunjukkan oleh penurunan densitas yang lebih besar.

Semakin lama waktu operasi, maka densitas produk akan semakin turun, karena semakin banyak hidrokarbon rantai pendek atau fraksi-fraksi ringan yang terbentuk karena terjadi reaksi pemutusan ikatan C–O dalam *hydrotreating* dan ada kemungkinan terjadinya reaksi perekahan atau *hydrocracking*. Perlakuan hidrogenasi awal mampu memberikan produk dengan dengan densitas yang lebih rendah karena mencegah sebagian komponen dalam produk terpolimerisasi (terutama yang memiliki gugus rangkap ganda) dimana produk yang terpolimerisasi memiliki densitas yang lebih besar dengan rantai yang lebih panjang.

Katalis dengan kandungan promotor K_2CO_3 2,32% menghasilkan konversi sedikit lebih tinggi yang ditunjukkan oleh produk dengan densitas yang sedikit lebih rendah dibandingkan dengan katalis dengan 1,17% promotor.

Uji Angka Iodium

Untuk mengetahui produk yang dihasilkan telah mengalami penjenuhan ikatan rangkap secara sempurna, dilakukan uji bilangan iodium.Ikatan rangkap pada produk akan bereaksi dengan I_2 dalam titrasi menggunakan

ISSN 1693-4393

reagen Wijs dengan prinsip iodometri. Proses *hydrotreating* melibatkan reaksi hidrogenasi sehingga ikatan rangkap dalam minyak biji kapok mengalami penjenuhan yang ditandai dengan terjadinya penurunan bilangan iodium.

Waktu operasi, temperatur operasi, perlakuan hidrogenasi awal, dan kandungan promotor K merupakan variabel yang berpengaruh terhadap penjenuhan pada proses *hydrotreating.*Semakin lama waktu operasi dan semakin banyak kandungan promotor K, maka bilangan iodium semakin turun seperti disajikan pada Tabel 3. Tetapi dalam waktu operasi yang lama, jika tidak dilakukan pada temperatur yang optimum, maka produk yang dihasilkan akan mengalami reaksi oligomerisasi meskipun terjadi penurunan angka iodium (dibandingkan dengan umpan).

Selain ikatan rangkap alifatik, hidrogenasi juga akan mengurangi atau menghilangkan gugus siklopropenoid yang sangat reaktif sehingga memiliki potensi membentuk oligomer.Reaksi penjenuhan terjadi pada suhu yang lebih rendah (kondisi *mild*), yaitu sekitar 250^{o}C.

Kadar promotor K dalam katalis mempengaruhi perolehan bilangan iodium dalam produk *hydrotreating*. Hal ini disebabkan promotor K dapat meningkatkan aktivitas hidrogenasi pada proses katalisis (Hagen, 2006). Semakin banyak kandungan K_2CO_3 dalam katalis maka bilangan iodium yang diperoleh akan semakin kecil.
Nilai bilangan iodium terkecil terdapat pada run 6 dan 7, dimana pada kedua run ini diberi perlakuan hidrogenasi awal yang mendukung penjenuhan olefin dengan lebih baik. Run 6 memberikan menghasilkan produk dengan bilangan iodium yang sedikit lebih kecil dari run 7, yaitu berhasil menurunkan bilangan iodium sampai 23,5 g-I_2/100 gram minyak, yang setara dengan bilangan iodium dalam biosolar (campuran biodiesel dengan solar minyak bumi).

Uji Angka Penyabunan

Produk yang dihasilkan dari proses hydrotreating diharapkan bebas dari kandungan asam lemak atau terkonversi sempurna. Untuk mengetahui kadar asam lemak yang masih terkandung dalam produk, dilakukan uji angka penyabunan. Uji angka penyabunan menggunakan prinsip reaksi penyabunan. Sampel direaksikan dengan KOH alkoholis dimana hanya molekul asam lemak dalam sampel yang tersabunkan kemudian dititrasi dengan HCl dan indikator PP. Angka penyabunan bergantung pada kandungan molekul asam lemak dalam sampel, semakin besar angka penyabunan, maka kandungan molekul asam lemak dalam sampel semakin besar, demikian sebaliknya.

Waktu operasi, temperatur operasi, perlakuan hidrogenasi awal, dan kandungan promotor K berpengaruh terhadap angka penyabunan. Pengaruh variabel proses terhadap angka penyabunan disajikan pada Tabel 3. Sama seperti dalam uji angka iodium, waktu dan temperatur operasi merupakan variabel yang saling bertalian dalam proses *hydrotreating.*Semakin lama waktu operasi dan kondisi temperatur yang optimum (360^{o}C), maka angka penyabunan akan semakin kecil. Hal ini menunjukkan bahwa asam lemak dalam minyak biji kapok terkonversi selama proses *hydrotreating* terjadi dan semakin lama proses berlangsung maka konversi akan semakin besar seperti yang disajikan pada Tabel 3.

Angka penyabunan dapat digunakan untuk perhitungan konversi karena angka penyabunan dapat menunjukkan banyaknya molekul asam lemak yang telah terkonversi menjadi hidrokarbon.Perlakuan hidrogenasi awal juga mendukung perolehan produk dengan angka penyabunan lebih rendah. Hal ini disebabkan perlakuan hidrogenasi awal membantu reaksi hidrodeoksigenasi dan dekarboksilasi dapat berlangsung lebih mudah pada kondisi operasi yang lebih tinggi karena selain mencegah katalis terdeaktivasi akibat polimerisasi, kerja katalis menjadi lebih ringan karena dapat lebih fokus pada reaksi hidrodeoksigenasi dan dekarboksilasi pada temperature 360^{o}C.
Kandungan promotor K dalam katalis dapat meningkatkan proses hidrogenolisis (pemutusan ikatan C–C menggunakan hidrogen) pada reaktan (Hagen, 2006). Sehingga kandungan promotor K dapat mendukung proses katalisis dalam memperoleh produk dengan angka penyabunan yang lebih kecil sekaligus konversi yang lebih besar. Kondisi optimum diperoleh pada run 6 dengan perolehan angka penyabunan terkecil dan perolehan konversi terbesar.

Titrasi Reagen Durbetaki

Dalam proses *hydrotreating* diharapkan katalis NiMo/γ-Al_2O_3 tersulfidasi mampu mengaktivasi reaksi pemutusan ikatan dalam gugus siklopropenoid dalam minyak biji kapok. Gugus ini harus dihilangkan karena sangat reaktif pada temperatur tinggi sehingga memiliki potensi menyebabkan reaksi oligomerisasi. Untuk mengetahui kandungan gugus siklopropenoid dalam produk secara kuantitatif, dilakukan analisa titrasi reagen Durbetaki.

Reagen Durbetaki dalam analisa ini menggunakan HBr dalam asam asetat dengan konsentrasi 0,02 N. Senyawa halogen akan bereaksi dengan gugus siklopropenoid dalam sampel. Untuk minyak biji kapok, gugus sikloropenoid dapat teraktivasi dengan senyawa halogen pada rentang suhu 50– 60^{o}C (Mehlenbacher, 1936). Analisa ini memanfaatkan prinsip reaksi halogenasi.Dari analisa titrasi reagen Durbetaki, dapat diperoleh presentase asam malvalat dan asam sterkulat dalam produk sebagai parameter kadar gugus siklopropenoid dalam produk. Waktu operasi mempengaruhi reaksi penjenuhan atau pemutusan gugus siklopropenoid dalam proses *hydrotreating*. Semakin lama waktu operasi, maka kadar gugus siklopropenoid dalam produk akan semakin turun seperti yang disajikan dalam Tabel 3.

Waktu operasi yang lama dengan kondisi temperatur optimum (360^{o}C) dan disertai perlakuan hidrogenasi awal pada proses *hydrotreating* dengan katalis NiMo/γ-Al_2O_3 dengan kandungan promotr K lebih banyak menghasilkan produk *hydrotreating* terbaik dengan kandungan persentase asam malvalat dan asam sterkulat terkecil (di bawah

ISSN 1693-4393

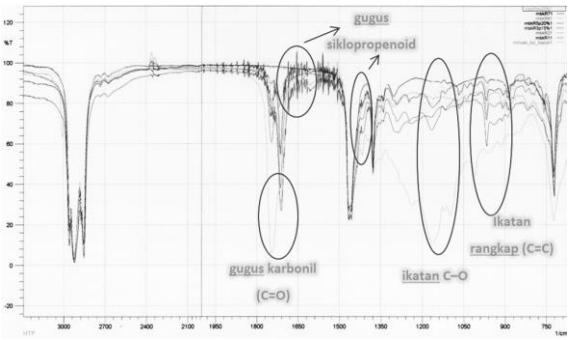
1%). Hal ini menunjukkan kondisi terbaik untuk proses pemutusan ikatan gugus siklopropenoid adalah kondisi run 6.

Analisa FTIR

Analisa FTIR (Gambar 2) dilakukan untuk mengetahui kandungan gugus dalam umpan minyak biji kapok dan produk *hydrotreating* secara kualitatif, terutama gugus siklopropenoid. Keberadaan gugus siklopropenoid merupakan salah satu ciri khas dari minyak biji kapok dan berpotensial dalam menghasilkan hidrokarbon bercabang yang bertitik beku rendah. Proses *hydrotreating* ini diharapkan mampu memutus ikatan gugus siklopropenoid dalam minyak biji kapok, terutama pada asam malvalat dan asam sterkulat. Analisa FTIR dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Teknik Kimia UNPAR.

Gugus siklopropenoid dapat terbaca pada panjang gelombang 1370-1470 cm^{-1} dan 1600-1650 cm^{-1}. Ikatan C=O yang menyatakan gugus karbonil dapat terbaca pada gelombang 1700-1750 cm^{-1}. Ikatan rangkap (C=C) dapat terbaca pada panjang gelombang 910-1020 cm^{-1}. Ikatan C–O dapat terbaca pada panjang gelombang 1160-1200 cm^{-1}.

Seluruh grafik hasil FTIR menunjukan bahwa reaksi *hydrotreating* mampu menurunkan kadargugus siklopropneoid dan gugus karbonil, serta memutus ikatan C–O dan ikatan C=C dalam minyak biji kapok. Hasil terbaik diberikan oleh produk run 6 dan 7 dimana hasil FTIR kedua produk ini menunjukan grafik yang sama dan saling berhimpit jika digabungkan. Pada produk run 6 dan 7, puncak gelombang untuk gugus karboksil dan gugus siklopropenoid dapat ditiadakan, kemudian puncak gelombang untuk ikatan C–O dan ikatan C=C dapat turun dengan signifikan dan hampir ditiadakan.



Gambar 2. Hasil FTIR Produk *Hydrotreating*

Analisa EDS

Analisa EDS dilakukan untuk mengetahai %C pada permukaan katalis sebagai parameter besarnya *coke formation* pada katalis. Katalis yang digunakan dalam analisa ini adalah katalis yang telah digunakan dalam percobaan proses *hydrotreating*.

Dari hasil analisa EDS, %C pada katalis run 6 lebih sedikit (22,8 %-w)dibandingkan dengan katalis run 7 (29,3%). Hal ini menunjukkan ketahanan katalis run 6 terhadap deposisi C lebih baik. Kandungan promotor K_2CO_3 dalam katalis run 6 lebih banyak dibandingkan katalis run 7 dengan harapan dapat meminimalkan deposisi C atau coke pada permukaan katalis. Sebagai perbandingan, promotor K juga telah dipergunakan untuk membantu pengurangan deposit C (coke) dalam katalis Ni/ceramic yang dipakai dalam proses steam reforming (Hagen, 2006).

Kesimpulan

Kandungan promotor K_2CO_3 sebesar 2,32% dalam katalis NiMo/γ-Al_2O_3 memberikan konversi sebesar 97,43% pada temperature operasi 360^{o}C dan tekanan 60 bar selama 6 jam, dan disertai perlakuan hidrogenasi awal. Penjenuhan olefin dalam proses *hydrotreating* berhasil menurunkan bilangan iodium sampai 23,5 g-I_2/100 gram minyak.

Promotor K_2CO_3 sebesar 2,32% dan perlakuan hidrogenasi memberikan reaksi hidrogenolisis dan peniadaan gugus siklopropenoid yang optimum ditinjau dari analisa FTIR dan uji Besson, serta memberikan kadar gugus siklopropenenoid di bawah 2%. Selain itu, promotor K_2CO_3 sebesar 2,32% mampu mencegah *coke formation* dengan lebih baik berdasarkan hasil analisa EDS.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada LPPM Universitas Katolik Parahyangan yang telah mendanai penelitian ini.

ISSN 1693-4393

Daftar Pustaka

Abhari, R., and Havlik, P. (2011). *Patent No. 8026401*. United States of America.

Annisa, G. (2012). *Hidrodeoksigenasi Bio-Oil Menggunakan Katalis CoMo/C untuk Optimasi Produksi Alkana dan Alkohol.* Depok: Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Berry, S. (1979). The Characteristics of the Kapok (Ceiba pentadra, Gaertn.) Seed Oil. *Pertanika 2(1)*.

Betran, E., Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., Maspoch, S., and Montoliu, I. (1999). Determination of Olive Oil Free Fatty Acid by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *AOCS vol. 76*.

Choudhary, T., and Phillips, C. (2010). Renewable Fuels via Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*.

Cooper, J., and Bray, E. (1963). A Postulated Role of Fatty Acids in Petroleum Formation. *Geochimica et Cosmochimica*.

Dindi, H., Sengupta, S., Gonzon, A., and Corbin, D. (2011). *Patent No. 8084655*. United States of America.

Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis: A Practical Apporach, 2nd edition.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA.

Handoyo, R., Anggriani, A. A., and Anwar, S. (2007). Biodiesel dari Minyak Biji Kapok. *Jurnal Enjiniring Pertanian*.

Hutchins, J., Ullman, A. Z., and Going, L. H. (1967). A New Process for the Selective Hydrogenation Cyclopropenoids in Cottonseed Oil. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*.

Marker, T., Kokayeff, P., Abdo, S., Baldiraghi, F., and Sabatino, L. (2009). *Patent No. 20090193709.* United States of America.

Mehlenbacher, V. (1936). *Color Test for Kapok Oil.* California: Laboratories of Swift and Company.

Mohammad, M., Hari, T. K., Yaakob, Z., and Sharma, Y. C. (2012). Overview on the Production of Paraffin Based-Biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

Mylluyoja, J., Aalto, P., and Harlin, E. (2010). *Patent No. 20100287821*. United States of America.

Norazahar, N., Yusup, S., Ahmad, M. M., Bakar, S. A., and Ahmad, J. (2012). Parametric Optimization of Kapok (Ceiba Pentandra) Oil Methyl Ester Production Using Taguchi Approach. *International Journal of Energy and Environment*.

Orwa, C., Mutua, A., Kindt, R., Jamnadass, R., and Anthony, S. (2009). *Agroforestry Database 4.0.* World Agroforesty Centre.

Senol, O., Viljava, T., and Krause, A. (2007). Effect of Sulphiding Agents on the Hydrodeoxygenation of Aliphatic Esters on Sulphided Catalysts. *Applied Catalysis A: General 326*.

Sari, E. (2013). *Green Diesel Production Via Catalytic Hydrogenation/Decarboxylation of Triglycerides and Fatty Acids of Vegetable Oil and Brown Grease.* Detroit: Wayne State University.

Silitonga, A., Ong, H., Mahlia, T., Masjuki, H., and Chong, W. (2012). Characterization and Production of Ceiba Pentandra Biodiesel and Its Blends. *Fuel 108*.

Vanderbosch, R.H.; al, et. (2009). *Stabilization of Biomass-Derived Pyrolysis.* Wiley Interscience.

Viljava, T., Komulainen, R., and Krause, A. (2000). Effect of H_2S on the Stability of CoMo/Al2O3 Catalysts During Hydrodeoxygenation. *Catalysis Today 60*.

Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H. and Heeres, H.J. (2009).Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res., 48*.

Yemişçioğlu, F., Bayaz, M., and Gümüşk, A. S. (2008). Effect of Process Conditions on Physical and Chemical Properties on Hydrogenated Fats: Monitoring of Cottonseed Oil Hydrogenation Process. *Research/Araştırma GD08057*.

ISSN 1693-4393

Lembar Tanya Jawab

Moderator : Didi Dwi Anggoro (Universitas Diponegoro)
Notulen : Alfiena Intan Zahirah (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Gusti Kurnia Dwiputra (UPN "Veteran" Yogyakarta)
   Pertanyaan : Mengapa bahan baku yang digunakan adalah biji Kapok? Apakah hasilnya sama dengan B20? Apakah kedepannya penelitian ini bisa dikomersilkan?
   Jawaban : Karena biji Kapok merupakan *non-edible oil* sehingga tidak akan bersaing dengan bidang pangan. Tujuan dari penelitian ini adalah produk yang teruji tetapi masih dalam skala laboratorium (skala kecil). Harapannya untuk kedepannya bisa dikomersilkan.

2. Penanya : Zaerra Regita (UPN "Veteran" Yogyakarta)
   Pertanyaan : Apa fungsi dari promotor?
   Jawaban : Promotor *Phosphor* berfungsi untuk meningkatkan dispersi Mo. Promotor Kalium berfungsi untuk menurunkan deposit karbon dan meningkatkan keaktifan katalis untuk hidrogenasi dan hidrogenolisis.

3. Penanya : Didi Dwi Anggoro (Universitas Diponegoro)
   Pertanyaan : Bagaimana cara mengetahui Sulfut telah terikat di katalis setelah sulfidasi?
   Jawaban : Dari perubahan warna dari hijau muda menjadi hitam.